



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 812780

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 10.01.79 (21) 2714470/29-33

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 150381. Бюллетень № 10

Дата опубликования описания 150381

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

С 03 С 23/00

С 03 С 17/22

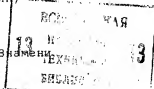
(53) УДК 666.1.056  
(088,8)

(72) Авторы  
изобретения

В.Б.Алесковский, М.Н.Цветкова, А.А.Малыгин,  
С.И.Кольцов и Ю.Б.Вощинин

(71) Заявитель

Ленинградский ордена Трудового Красного Знамени  
технологический институт им. Ленсовета



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ  
МИКРОСФЕР

Изобретение относится к получению легковесных наполнителей, используемых в производстве композиционных материалов различного назначения: облегченных пластмасс, типа, цемента, сферопластиков, сочетающих малую плотность с достаточной прочностью.

Известен способ получения полых стеклянных микросфер, заключающийся в выработке питающей фритты из однородного гидрозольа жидкое стекло - борная кислота - мочевины, формования стеклянных полых микросфер в восходящем потоке пламенных газов при температуре печи  $\sim 1150^\circ\text{C}$ , обработке полученных микросфер водным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с последующей промывкой, сушкой и прокаливанием [1].

Однако данный способ не обеспечивает получения полых стеклянных микросфер с повышенной прочностью при сохранении низкой плотности.

Цель изобретения - увеличение прочности микросфер.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения полых стеклянных микросфер, включающем получение фритты натрийборсиликатного состава с газообразователем, формирование микросфер в восходящем потоке пла-

менных газов, обработку их серной кислотой с последующей промывкой, сушкой и прокаливанием, микросферы обрабатывают хлоридами или оксихлоридами металлов III и IV периодов периодической таблицы в газовой фазе при  $180-200^\circ\text{C}$  с последующим удалением непрореагировавших продуктов.

Повышение прочности стеклянных микросфер непосредственно связано с повышением их гидростатической прочности, что является наиболее важным показателем при изготовлении полимерных материалов низкой плотности.

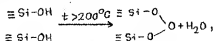
При обработке парами хлоридов или оксихлоридов металлов полых стеклянных микросфер протекает химическая реакция конденсации между гидроксильными группами поверхности и соответствующим реагентом из газовой фазы

$$n(\text{Si-OH}) + x \text{Cl}_n \rightarrow (\text{Si-O})_n \text{ЭCl}_{n-x} + x\text{HCl},$$
  
где Э - Ti, V, Si и т.д.,  
или  $m(\text{Si-OH}) + x \text{ЭCl}_n \rightarrow (\text{Si-O})_m \text{ЭOCl}_{n-x} + x\text{HCl}$   
где Э - V, Cr.

В результате реакций к поверхности микросфер присоединяются химически-ми связями элементсодержащие группы

(Ti, V, Cr, Si и т.д.), а образующийся хлористый водород и избыток газообразного реагента удаляются из зоны реакции потоком инертного газа.

Выбор температуры 180-200°C обусловлен тем, что в этих условиях поверхность стеклянных микросфер предельно гидроксидирована, т.е. содержит предельное количество реакционно-способных гидроксильных групп в составе  $(\text{Si}-\text{OH})$ , вступающих в реакцию с галогенидами. При температуре выше 200°C на поверхности силикатных материалов протекает реакция дегидроксидирования



в результате которой уменьшается концентрация OH-групп на поверхности, соответственно снижается количество хемосорбированного хлорида, а следовательно, и прочность микросфер.

При температурах ниже 180°C на поверхности стеклосфер возможно присутствие молекулярной воды, что приводит к гидролизу хлорида и осаждению на поверхности микросфер гидрокси соответствующего элемента, а следовательно, к загрязнению поверхности, увеличению плотности стеклосфер, ухудшению качества изделия.

**П р и м е р 1.** В смеситель заливают 8 кг 45%-ного жидкого стекла с модулем 2,7-3,0; 2 кг борной кислоты и 0,1 кг мочевины и перемешивают 30 мин. Затем заливают в смеситель вторую порцию жидкого стекла 17 кг и перемешивают еще 2 ч 30 мин до получения однородной массы. Готовую массу выгружают на противни по 5 кг и сушат при 300°C 8 ч.

Высушенную массу-фритту просеивают через сито. Затем фритту подают в газовую печь. Часовой расход фритты на одну печь 800-850 г. Температура печи ~1150°C. Общее разрежение

в трубопроводе отсасывающего вентилятора 100-130 мм вод. ст.

Сформованные микросферы поступают из бункера в съемную стеклянную тару. Полученные микросферы подвергают обработке водным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в сосудах с лопастными мешалками, отмывают и сушат при 160°C и прокалывают при 340°C.

Затем полученные полые стеклянные микросферы загружают в реактор проточного типа и подвергают обработке парами четыреххлористого титана  $\text{TiCl}_4$  в токе сухого азота 3 ч при 200°C. Избыток реагента удаляют сухим азотом при той же температуре в течение 1 ч и выгружают обработанные микросферы.

Гидростатическая прочность стеклянных микросфер, обработанных четыреххлористым титаном 230 кгс/см<sup>2</sup>.

**П р и м е р 2.** То же, что и в примере 1, но в качестве реагента используют оксихлорид хрома  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ .

Гидростатическая прочность полых стеклянных микросфер, обработанных оксихлоридом хрома, 220 кгс/см<sup>2</sup>.

**П р и м е р 3.** То же, что и в примере 1, но в качестве реагента используют оксихлорид ванадия  $\text{VOCl}_3$ .

Гидростатическая прочность полых стеклянных микросфер, обработанных оксихлоридом ванадия, 200 кгс/см<sup>2</sup>.

**П р и м е р 4.** То же, что и в примере 1, но в качестве реагента используют  $\text{AlCl}_3$ .

Гидростатическая прочность полых стеклянных микросфер, обработанных хлоридом алюминия, 220 кгс/см<sup>2</sup>.

**П р и м е р 5.** То же, что и в примере 1, но в качестве реагента используют  $\text{SiCl}_4$ .

Гидростатическая прочность полых стеклянных микросфер, обработанных четыреххлористым кремнием, 225 кгс/см<sup>2</sup>.

Результаты испытаний на прочность полых стеклянных микросфер необработанных и обработанных хлоридами и оксихлоридами представлены в таблице.

Стеклопнные полые микросферы	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Гидростатическая прочность, кгс/см <sup>2</sup>	Увеличение прочности, %
Необработанные	0,350	140	-
Обработанные парами			
$\text{TiCl}_4$	0,352	230	64
$\text{CrO}_2\text{Cl}_2$	0,350	220	57
$\text{VOCl}_3$	0,353	200	43
$\text{AlCl}_3$	0,354	220	57
$\text{SiCl}_4$	0,350	225	60

Как видно из таблицы, обработка стеклянных микросфер парами хлоридов элементов увеличивает гидростатическую прочность микросфер на 40-60 % по сравнению с прочностью необработанных партий.

Средняя гидростатическая плотность полых стеклосфер остается практически без изменения. За счет увеличения выхода упрочненных стеклянных полых микросфер с использованием предлагаемого способа стоимость их снижается в 1,5 раза по сравнению со стоимостью сфер, получаемых по известному способу.

Формула изобретения

Способ получения полых стеклянных микросфер, включающий получение фрит-

ты натрийборсиликатного состава с газообразователем, формирование микросфер в восходящем потоке пламенных газов, обработку их серной кислотой с последующей промывкой, сушкой и прокаливанием, отличающийся тем, что, с целью увеличения прочности микросфер, после прокаливания проводят обработку хлоридами или оксихлоридами металлов III и IV периодов периодической таблицы в газовой фазе при 180-200°C с последующим удалением непрореагировавших продуктов.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе  
1. Технологический регламент  
№ 104 ВНИИСП, 1969.

Составитель О. Самохина

Редактор М. Недолуженко Техред А. Бабинец

Корректор О. Билак

Заказ 684/29

Тираж 520

Подписное

ВНИИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

# Abstract to SU 812780

Process of manufacturing gas microspheres on the basis of potassium borate silicate by treating the gas microspheres in sulphuric acid, subsequent washing, drying and curing, characterized in that the microspheres are treated with chlorides or oxichlorides of metals from group III and IV of the periodic system in the gas phase at a temperature from 180°C to 200°C and subsequent removing of the resulting compounds. The method is conducted to increase the strength of the glass microspheres.